

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006 ~ 2009

課題番号：18063011

研究課題名（和文） 低次元カーボン系チャネルエンジニアリング

研究課題名（英文） Channel Structure Engineering using low-dimensional carbon nano-materials

研究代表者

堀 勝（Hori Masaru）

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80242824

研究分野：プラズマナノ科学、デバイス応用

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：自己組織化、カーボンナノ構造体、グラフェンシート、半導体物性、プラズマプロセス

### 1. 研究計画の概要

スケーリング則による Si-MOSFET デバイスの限界を打開するために、ナノメートルサイズのグラフェンシートが自己組織的に 2 次元成長したカーボンナノウォール (CNWs) と Si デバイスとの融合を目指す。本研究では、カーボンナノチューブと成長機構や構造を大きく異とする積層グラフェンシートの電子物性制御技術の確立と新機能を探索する。これにより CNWs を用いたリソグラフィの解像度に制限されない自己組織化ナノプロセス技術とプロセッシング科学の構築を基にして、新機能付加超高速集積デバイスの可能性を明らかにする事を目的とする。また、位置、サイズ、形状を制御した CNWs はグラフェンシート構造に起因する移動度 ( $10,000\sim 15,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ )、大電流密度 ( $10^8\text{A}/\text{cm}^2$ ) を潜在的に有している。これらの物性を最大限に活用するために CNWs の伝導特性の制御、低コンタクト抵抗、高移動度・電流を実現する技術を確認する。さらに、N および B のドーピングあるいは窒化を行い、電気伝導度 (p/n) の制御を行ない、低次元カーボン系をベースにした縦型、平面チャネルデバイスを作製し、高速かつ高電流駆動能力の新機能デバイス創成の可能性を明らかにする。

### 2. 研究の進捗状況

CNWs の電気特性を調べる上で、基板・金属界面と金属接触特性の評価は重要である。そこで、CNWs を Si、石英、Ti 金属膜上に成長させ、基板・金属界面構造に対して X 線回折を用いて構造評価を行った結果、Si、Ti ではそれぞれアモルファス層、TiC の中間層が見られたのに対して、石英基板上では中間層

は殆ど見られず、基板・金属により、界面に生成される中間層が変わることが判明した。また、CNWs と種々の金属の接触抵抗を、トランスミッションラインモデル法を用いて行った結果、金で  $1.3\times 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  と最も低い値となった。さらにラピッドサーマルアニールにより熱処理を行った結果、CNWs と金の接触抵抗は  $3.9\times 10^{-5}\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  となり熱処理によりさらに低下させることに成功した。X 線回折評価から熱処理によって金の結晶性が向上したことによると考えられ、結晶構造・界面状態は電気特性に重大な影響を及ぼす事が分かった。

ラジカル注入型プラズマ CVD 法を用いて n 型にドーピングされた CNWs の作製を行い、その電子状態を調査した。ドーピングおよび形状制御のために添加ガスとして窒素・酸素混合ガスを使用した結果、酸素ガス添加と同様に一枚岩の形状を得ることに成功した。この窒素・酸素混合ガス添加 CNWs の膜中の N 原子の量は、窒素ガス添加 CNWs と同じであり、その電気的特性は窒素ガス添加同様に n 型伝導を示した。次に CNWs に対して電子状態の変化を調べるために赤外吸収測定を行った。観測された赤外吸収スペクトルは価電子帯と伝導帯の有効状態密度を示しており、窒素・酸素混合ガスを添加することにより、吸収スペクトルが増強し、有効状態密度が高くなることがわかった。また、窒素・酸素混合ガス添加と、窒素ガス添加 CNWs は波形が全く同じであり、CNWs 膜中の窒素原子が電子状態を決めていることがわかった。つまり、窒素ガス添加によって電子状態を制御可能であり、さらに窒素・酸素混合ガス添加はその電気的特性と形状を独立に制御できるた

め、CNWsの作製法として非常に有効であることがわかった。

### 3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

現在までに、CNWsの結晶性や配向性など構造の制御技術の構築に成功している。さらに窒素添加によるn型ドーピングCNWsの創成やそのドーピング量の制御、さらには電気特性解明のための金属接触抵抗の解明などCNWsの新機能性デバイス材料として可能性を示すことに成功している。

### 4. 今後の研究の推進方策

走査型プローブ顕微鏡システムを用いたナノパターンの描画を行い、DNAおよび蛋白質を用いたテンプレートによって成長位置を制御したCNWsの自己整合成長プロセスの構築と共に単一CNWs成長メカニズムの解明を継続して行なう。また、マルチビーム(イオンと2種のラジカル)CVD装置(既存設備)と真空搬送系で接続された走査型プローブ顕微鏡システムを用いてCNWsの成長初期過程の観察と解析、成長したCNWsの微視構造を原子レベルで評価を継続して行なう。さらに放射光マイクロプローブ計測を用いて、CNWsおよびドーピングしたCNWsの基板・電極界面の微視的構造を明らかにし、低接触抵抗( $\sim 10^{-8} \text{A/cm}^2$ )を実現すると共に、放射光を用いてCNWsのバンド構造及び物性、窒素ドーピングによる物性の評価を行ない、理論的に解析し、プロセスやデバイス形成にフィードバックさせる。これらの知見を基に、電気伝導性、電気抵抗の制御が可能なCNWsの形成技術の構築を継続して行い、さらに既存設備であるプラズマドーピング装置を用いてボロンをドーピングし、窒素ドーピング技術と融合させ、電気伝導度(n/p型)制御を行ない、縦・横型・平面チャネルデバイスの作製を行い、大電流、超高速のデバイス特性を実現する。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

T. Mori, M. Hiramatsu, K. Yamakawa, K. Takeda, M. Hori, Fabrication of Carbon Nanowalls using Electron Beam Excited Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, *Diamond & Related Materials*, Vol.17, pp.1513-1517, 2008(査読有)

S. Kondo, K. Yamakawa, S. Den, H. Kano, M. Hiramatsu, M. Hori, Highly Reliable Growth Process of Carbon Nanowalls using Radical Injection Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26,

pp.1294-1300, 2008(査読有)

W. Takeuchi, M. Ura, M. Hiramatsu, Y. Tokuda, H. Kano, M. Hori, Electrical Conduction Control of Carbon Nanowalls, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, pp.213103-1 - 213103-3, 2008(査読有)  
M.Hori, M.Hiramatsu, Carbon Nanowalls Formation by Radical Controlled Plasma Process, *Advanced in Science and Technology*, Vol.48, pp.119, 2006(査読有)

M. Hiramatsu, M. Hori, Fabrication of Carbon Nanowalls Using Novel Plasma Processing, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 45, No. 6B, pp. 5522-5527, 2006 (査読有)

[学会発表](計89件)

M. Hori, W. Takeuchi, S. Kondo, M. Hiramatsu (Invited), On the Growth Mechanism of Carbon Nanowalls using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, 11th International Conference on Plasma Surface Engineering, September 15-19, 2008, Kongresshaus (Congress Center), Garmisch-Partenkirchen, Germany

M. Hori (invited), Synthesis of Carbon Nanowalls and Challenge for New Functional Devices, 60th Annual Gaseous Electronics Conference, October 2-5, 2007, DoubleTree Crystal City-National Airport, Arlington, USA

M. Hiramatsu, M. Hori (Invited), Fabrication of carbon nanowalls by radical controlled plasma process, International Conference on Experimental Condensed Matter Physics, January 8-10, 2007, Institute of Technology Bombay, Mumbai, India

M. Hori, M. Hiramatsu (Invited), Nanofabrication Using Carbon Nanowalls and Challenge for New Functional Devices, 2006 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, October 24-27, 2006, Kamakura Prince Hotel, Kanagawa, Japan

[図書](計1件)

堀 勝、(株)エヌ・ティー・エス、ナノカーボンハンドブック、2007年、pp.996-

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称:カーボンナノウォール及びその製造方法  
発明者:堀 勝、竹内和歌奈、加納浩之  
権利者:堀 勝、NU エコ・エンジニアリング(株)  
種類:特許出願  
番号:特願 2008-081314